

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-103807  
(43)Date of publication of application : 09.04.2002

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B41J 2/01

(21)Application number : 2000-306042 (71)Applicant : OJI PAPER CO LTD  
(22)Date of filing : 05.10.2000 (72)Inventor : TSUCHIDA TETSUO  
NISHIO JUN

## (54) INK JET RECORDING SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet having a discoloration in a long term preservation of the sheet printed in full colors or particularly a reduction in the discoloration in association with fading when a phthalocyanine dye is used as a dye for a cyan ink.

SOLUTION: The ink jet recording sheet comprises a recording image formed by using a water base ink. This sheet contains at least one type selected from the group consisting of a compound represented by formula (1)  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_l-\text{S}(\text{N})-\text{CH}_2-\text{m}-\text{COOH}$  (1),  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_l-\text{S}(\text{N})-\text{CH}_2-\text{m}-\text{COOH}$  and its salt, wherein n is 1 or 2, and l and m are each an integer of 1 to 11.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl.  
B 41 M 5/00  
B 41 J 2/01

識別記号

F I  
B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04

テ-ヨ-1\*(参考)  
B 2 C 0 5 6  
E 2 H 0 8 6  
1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-306042 (P2000-306042)  
(22)出願日 平成12年10月5日 (2000.10.5)

(71)出願人 000122298  
王子製紙株式会社  
東京都中央区銀座4丁目7番5号  
(72)発明者 土田 哲夫  
兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子  
製紙株式会社尼崎研究センター内  
(72)発明者 西尾 潤  
兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子  
製紙株式会社尼崎研究センター内  
F ターム(参考) 2056 EA13 PC06  
2H086 BA01 BA15 BA31 BA38 BA56

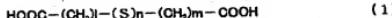
## (54)【発明の名称】 インクジェット記録用シート

## (57)【要約】

【課題】フルカラーで印字されたインクジェット記録用シートの長期保存での変色、とりわけシアニンインク用染料としてフタロシニン系染料用いた場合の褪色に伴う変色を著しく減少させたインクジェット記録用シートを提供することにある。

【解決手段】水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、該記録用シート中に一般式(1)で表される化合物およびその塩から選ばれる少なくとも一種を含有せしめたインクジェット記録用シート。

## 【化1】



〔式中、nは1または2を、l、mは1~11の整数を示す〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、記録用シート中に一般式(1)で表される化合物およびその塩から選ばれる少なくとも一種を含有せしめたことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【式中、nは1または2を、1、mは1～11の整数を示す】



【請求項2】一般式(1)の1、mが1または2である請求項1記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】一般式(1)の化合物が3、3'ーチオジプロピオ酸または3、3'ーージチオジプロピオ酸である請求項2記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】水性インクに用いられるシアノ染料がフタロシアニン系染料である請求項1～3記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

## 【00001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートに関するものであり、特に、インクジェット記録用シート上にフルカラーで印字された画像の印字濃度が高く、インクの吸収性に優れるという特徴を維持しつつ、従来のインクジェット記録用シートの欠点であった長期保存での変色のないインクジェット記録用シートに関するものである。

## 【00002】

【従来の技術】水性インクを微細なノズルから記録体に噴出して画像を形成させるインクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なく、カラーラ化が容易であること、高速記録が可能であること、また、他の印刷装置より安価であること等の理由から端末用プリンタ、ファクシミリ、プリンタ、あるいは帳票印刷などで広く利用されている。一方、プリンタの急速な普及や高精細・高速化、さらにはデジタルカメラの登場により、記録媒体側にも高度な特性が要望されるようになった。すなわち、吸収性、記録濃度、耐水性、および保存性に優れた、銀塩方式の写真に匹敵する画質と保存性を兼ね備えた記録体の実現が強く求められている。

【00003】このような要求に答えるため、支持体上に顔料および接着剤を主体とするインク受理層を設けたシートに関する提案が多数なされてきた。例えば、非晶質シリカおよび高分子バインダーからなる塗布層(特開昭55-51583号公報、同57-157786号公報、同62-158084号公報)、ゼオライト等のインク吸着顔料を有する塗布層(特開昭56-144172号公報)、微粉ケイ酸および水溶性樹脂からなる塗布層(特開昭56-148583号公報)、多孔質のカチオン性アルミニナ水和物を有する塗布層(特開昭60-232990号公報)等を支持体上に設ける方法が提案されている。

る少なくとも一種を含有せしめたことを特徴とするインクジェット記録用シート。

## 【化1】

## (1)

【00004】また、印字の耐水性改善の観点から、カチオン性ポリマー(特開昭56-84992号公報、同60-49990号公報、同61-125878号公報)、塩基性ラテックス(特開昭57-36692号公報)等をインク受理層に含有させる方法が提案されている。

【00005】さらに、印字の保存性改善の観点から、リソタングステン酸、リンモリブデン酸、塩化第二クロム等の金属酸化物、金属塩化物またはタニニン酸のうちの少なくとも一つを添加する方法(特開昭57-787987号公報)、ヒンダードフェノール類の酸化防止剤を添加する方法(特開昭57-74192号公報)、ヒンダードアミン類を添加する方法(特開昭61-146591号公報)、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系やフェニルシリチル酸系等の紫外線吸収剤を添加する方法(特開昭57-74193号公報、同57-87988号公報、同63-222885号公報)、チオ尿素系化合物を添加する方法(特開昭61-163886号公報)、2-メルカプトベンゾアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール等の特定のメルカプト化合物を添加する方法(特開昭61-177279)、ジオカルバミン酸塩、チウラム塩、テオジアン酸エチルまたはチオジアン酸塩を添加する方法(特開平7-314882号公報)等が提案されている。

【00006】しかしながら、これらの技術を用いて形成されるフルカラーインクジェット記録画像は長期保存中の変色、とりわけシアニンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色はまだまだ不十分であった。

## 【00007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、インクジェット記録用シート上にフルカラーで印字された場合に、従来のインクジェット記録用シートの欠点であった長期保存での変色、とりわけシアニンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色を著しく減少させたインクジェット記録用シートに関するものである。

## 【00008】

【課題を解決するための手段】本発明は、水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、記録用シート中に一般式(1)で表される化合物およびその塩から選ばれる少なくとも一種を含有せしめたことを特徴とするインクジェット記録用シートである。

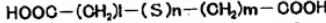
## 50 【化2】



(式中、nは1または2を、1、mは1~11の整数を示す) 本発明は、一般式(1)の1、mが1または2であるインクジェット記録用シートに係る。本発明は、一般式(1)の化合物が3, 3'-チオジプロピオン酸または3, 3'-ジチオジプロピオン酸であるインクジェット記録用シートに係る。本発明は、水性インクに用いられるシアン染料がフタロシアニン系染料であるインクジェット記録用シートに係る。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明者は、水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおける記録用シートに係る。本発明は、水性インクに用いられるシアン染料がフタロシアニン系染料であるインク



【0011】 (式中、nは1または2を、1、mは1~11の整数を示す)

【0012】 一般式(1)の具体例としては、2, 2'-チオジグリコール酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、4, 4'-チオジブタン酸、6, 6'-チオジカプロシン酸、8, 8'-チオジカブリル酸、10, 10'-チオジカブリル酸、12, 12'-チオジラウリン酸、2, 2'-チオジグリコール酸、3, 3'-チオジプロピオン酸、4, 4'-チオジブタン酸、6, 6'-チオジカブリル酸、8, 8'-チオジカブリル酸、10, 10'-チオジカブリル酸、12, 12'-チオジラウリン酸等が挙げられる。これらの化合物のうちでも、3, 3'-チオジプロピオン酸および3, 3'-チオジプロピオン酸はとりわけ変色防止効果が高く、かつ安全性も高いため、特に好ましく用いられる。

【0013】 一般式(1)と塩を形成するイオンとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アンモニウム、亜鉛等が挙げられる。

【0014】 フルカラーアイント記録記録画像が長期保存中で変色、とりわけシアンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色が著しい要因は、フタロシアニン骨格を有するシアン染料が、空気中のガス、とりわけオゾンのような酸化力の強いガスにより容易に、かつ選択的に酸化されるためと考えられる。今回、見出した一般式(1)で表される化合物が、とりわけ変色防止に効果的であった理由は明らかではないが、一般式(1)で表される化合物自体がオゾンのような酸化力の強いガスにより酸化されやすいため、シアン染料が酸化される前に酸化され、結果的にシアン染料の酸化を防止するものと考えられる。また、一般式(1)が酸化されて生じる化合物は無色のため、地肌が黄変する等の問題点を生じないことも大きな特徴である。さらに、本発明の化合物(1)をナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の水溶性の塩として使用することにより、粒子を添加する場合のような画質の劣化等の問題点もなくなり好ましい。

いて、該記録用シート中に、式(1)で表される化合物またはその塩の少なくとも一種を含有させることにより、インクジェット記録用シート上にフルカラーで印刷された場合に、従来のインクジェット記録用シートの欠点であった長期保存中の変色、とりわけシアンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色を著しく減少させたインクジェット記録用シートが得られることを見出しこの発明を完成するに至つた。

【0010】

【化3】

(1)

【0015】 前記一般式(1)で表される化合物のインクジェット記録用シート中の含有量としては、0.1~4 g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは0.2~2 g/m<sup>2</sup>程度である。因みに、0.1 g/m<sup>2</sup>より少ないと保存性改善効果が不十分となり、また4 g/m<sup>2</sup>より多いと画質の低下を招くため好ましくない。

【0016】 前記一般式(1)で表される特定の化合物を含むインクジェット記録用シートの作成方法としては、例えば抄紙工程中でサイズプレス等によって特定の化合物を含む塗液を原紙に塗布または含浸させる方法、インク吸収性顔料、接着剤、特定の化合物、さらには必要に応じてカチオン性ポリマーを混合して得たインク受容層用塗液を、紙(酸性紙、中性紙)、合成紙、プラスチックフィルム、不織布等の支持体に塗工機を用いて塗布乾燥してインク受容層を形成する方法、顔料、接着剤、さらには必要に応じてカチオン性ポリマーからなるインク受容層上に特定の化合物を含む塗液を塗布する方法等が挙げられる。

【0017】 なかでも、インク受容層中に前記特定の化合物を含有させる方法は、画像の変色防止により効果的であるため好ましい。

【0018】 一般式(1)で表される化合物またはその塩が水不溶性の場合には、一般に水を分散媒体とし、ボールミル、アトライダー、サンドミル、コロイドミル等の攪拌・粉碎機により微粉碎した後用いる。一方、水溶性の場合には、水溶液をインク受容層用塗液中に添加あるいはインク受容層上に塗工して用いる。

【0019】 インクジェット記録用紙の支持体としては、紙(酸性紙、中性紙)、合成紙、プラスチックフィルム、不織布あるいはプラスチックフィルムをコート紙や上質紙等と接着剤を介して貼合せたもの、または紙にプラスチックをラミネートしたものの等が使用される。かかるプラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエスチル、ポリプロピレン、ナイロン等のフィルムが挙げられる。

【0020】 インク受容層中に含有せしめる顔料としては、例えばゼオライト、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸

カルシウム、炭酸マグネシウム、カルシウム、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸チタン、硫酸亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サチソホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、非晶質シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、アルミナ水和物、リトボン、尿素-ホルマリン樹脂フィラー等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して用いられる。

【0021】これらの中でも、非晶質シリカ、アルミナおよびアルミナ水和物は、インク吸収性に優れているため、好ましく用いられる。

【0022】インク受容層中の顔料の使用量としては、インク受容層の固形分に対して20～90重量%程度、好ましくは30～80重量%程度である。なお、90重量%を越えるとインク受容層の塗膜強度が低下し、また20重量%未満になるとインクの吸収性が低下し、記録後のインク乾燥性が不充分となり画質が低下する恐れがある。

【0023】本発明において、記録画像の耐水性を向上させる目的でカチオン性ポリマーを用いることができる。かかるカチオン性ポリマーは、水に溶解あるいは乳化したときに解離してカチオン性を呈するポリマーであれば使用できる。このようなカチオン性ポリマーとしては、例えばポリジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩、アクリルアミド共重合体、ジアリルアミン塩酸塩、二酸化イオウ共重合物、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アクリルアミド共重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化イオウ共重合物、ポリアリルアミン塩酸塩、アリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン塩酸塩、アクリルアミド共重合体、N-ビニルアクリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体、エピクロロヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ポリアミドポリアミンゴビクロロヒドリン重合物、ジシアジアミド・ホルマリン重縮合物、ジシアジアミド・ポリエチレンアミン重縮合物、ポリエチレンイミン塩酸塩、ボリ（メタ）アクリロイルオキシアルキルジアルキルアミン塩酸塩、（メタ）アクリロイルオキシアルキルジアルキルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体、ボリ（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシアルキルトリアルキルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体、ボリ（メタ）アクリロイルアミドアルキルジアルキルアミン塩酸塩、（メタ）アクリルアミドアルキルジアルキルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合体、ボリ（メタ）アクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリルアミドアルキルトリアルキルアンモニウムクロライド・アクリルアミド共重合体等が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して用いられる。

【0024】カチオン性ポリマーの含有量は、一般に顔料100重量部に対して1～5重量部、好ましくは5～50重量部の範囲で調節される。配合量が少ないと印字耐水性、印字濃度等の向上効果が得られにくく、多いと逆に印字濃度が低下したり、画像にじみが発生しやすい。

【0025】インク受容層には、接着剤として、例えは酸化錫粉、エーテル化錫粉等の錫粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセ

10 ルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、完全（部分）ケン化ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、ステレン-無水マレイン酸共重合体の塩、ステレン-ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ポリエステルポリウレタン系ラテックス、酢酸ビニル系ラテックス等の水性接着剤、或いはアリメルムタクリート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の有機溶剤可溶性樹脂が、単独あるいは複数を混合して用いられる。これらの接着剤は、一般に顔料100重量部に対して1～20.0重量部程度、好ましくは10～100重量部程度の範囲で使用される。

【0026】更に、インク受容層中には、顔料分散剤、粘着剤、架橋剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、防腐剤、防バイオ剤、耐水化剤等を適宜添加することもできる。

【0027】インク受容層は、インク受容層用塗液をバ30 30-コーラー、ブレードコーラー、エアナイフコーラー、グラビアコーラー、ダイコーラー、カーテンコーラー等の塗工方式で支持体上の少なくとも片面に乾燥後の塗布量が2～30 g/m<sup>2</sup>程度となるように塗布乾燥して形成される。因みに、塗布量が2 g/m<sup>2</sup>より少ないと記録画質が低下し、また30 g/m<sup>2</sup>より多いと塗膜強度が低下する恐れがある。

【0028】インク受容層形成後、高光沢を付与する等の目的のために例えはスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加压下のローラーニップ間を通して表面の平滑化を與えることも可能である。

【0029】また、インク受容層上に光沢発現層を設けてキャスト処理したり、あるいはインク受容層を直接キャスト処理することにより、さらに表面光沢度の高いインクジェット記録用シートとすることもできる。キャスト処理の方法としては、ウェット法、ゲル化法およびリウェット法がある。ウェット法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿润状態にあるうちに該光沢発現層を加熱された鏡面ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。ゲル化法は、基紙上に塗工した光沢発現層が湿润状態にあるうちにこの光沢発現層をゲル化剤浴に接触さ

せ、ゲル化状態にした光沢発現層を熱ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。リウェット法は、温潤状態の光沢発現層を一旦乾燥してから再度温潤液に接触させた後、加热ドラム面に圧接して強光沢仕上げを行うものである。

【0030】また、支持体の裏面に保護層を設けたり、支持体と記録層の間に中间層を設けることももちろん可能で、インクジェット記録用シート製造分野における各種の公知技術が付加し得るものである。

【0031】記録画像を形成するための水性インクとは、着色剤および液媒体、その他の添加剤からなる記録液体である。着色剤としては直接染料、酸性染料、反応性染料等の各種水溶性染料が挙げられる。また、水性インクの液媒体としては、水単独、あるいは水および水溶性有機溶剤の併用がある。水溶性有機溶剤としては、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール等の多価アルコール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、グリセリン等の多価アルコール、トリエチレンギリコールモノメチルエーテル、トリエチル、トリエチレンギリコールモノメチルエーテル、トリエチレンギリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等が挙げられる。さらに添付剤としては、例えばpH調整剤、金属封鎖剤、防はい剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、界面活性剤、および防錆剤等が挙げられる。

### 【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、もちろんこれらに限定されるものではない。なお、例中の「部」および「%」は、特に断わらない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

#### 実施例1

【0033】(インク受容層用塗液Aの調整) 合成非晶質シリカ(商品名: ファインシールX60、(株)トグヤマ製) 100部、ケイ素変性ポリビニルアルコール(商品名: R1130、(株)クラレ製) 25部、カチオン性ポリマー(商品名: スミレーズレジン 1001、住友化学(株)製) 30部、3',3'-チオジプロピオン酸ジナトリウム塩の10%水溶液 100部および少量の消泡剤、分散剤および水からなる固形分濃度15%のインク受容層用塗液Aを得た。

【0034】(インクジェット記録用シートの作成) 65 g/m<sup>2</sup>の上質紙上にインク受容層用塗液Aを固形分で12 g/m<sup>2</sup>となるようにワイエーバーにて塗布乾燥してインク受理層を設けた後、スーパーキャレンダー処理してインクジェット記録用シートを作成した。

#### 【0035】実施例2~8

実施例1において、3',3'-チオジプロピオン酸ジナトリウム塩の代わりに、以下の化合物を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

実施例2: 3',3'-ジチオブロピオン酸ジナトリウム塩

実施例3: 2',2'-チオジグリコール酸ジナトリウム塩

実施例4: 4',4'-チオジブタン酸ジナトリウム塩

実施例5: 6',6'-チオジカブロン酸ジナトリウム塩

実施例6: 3',3'-チオジプロピオン酸ジアンモニアム塩

実施例7: 3',3'-チオジプロピオン酸カルシウム塩

実施例8: 3',3'-チオジプロピオン酸マグネシウム塩

### 【0036】実施例9

実施例1において、3',3'-チオジプロピオン酸ジナトリウム塩の10%水溶液 100部の代わりに、以下のようにして得られた3',3'-チオジプロピオン酸の20%分散液50部を用いた以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

(3',3'-チオジプロピオン酸分散液の調製) 3',3'-チオジプロピオン酸 100部、スルホン基変性ポリビニルアルコール(商品名: ゴーセランL-3266、日本合成化学(株)製) 5部、少量の界面活性剤、消泡剤および水からなる固形分濃度20%の組成物をサンドグライダーで平均粒子径が0.5 μmとなるまで粉碎し、分散液を得た。

実施例10~11

実施例9において、3',3'-チオジプロピオン酸の代わりに、以下の化合物を用いた以外は、実施例9と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

実施例10: 3',3'-チオジプロピオン酸亜鉛塩

実施例11: 3',3'-ジチオジプロピオン酸

実施例12

【0037】(インク受容層用塗液Bの調整) 合成非晶質シリカ(商品名: ファインシールX60、(株)トグヤマ製) 100部、ケイ素変性ポリビニルアルコール(商品名: R1130、(株)クラレ製) 25部、カチオン性ポリマー(商品名: スミレーズレジン 1001、住友化学(株)製) 30部および少量の消泡剤、分散剤および水からなる固形分濃度15%のインク受容層用塗液Bを得た。

40 【0038】(インクジェット記録用シートの作成) 65 g/m<sup>2</sup>の上質紙上にインク受容層用塗液Bを固形分で12 g/m<sup>2</sup>となるようにワイエーバーにて塗布乾燥してインク受理層を設けた後、さらに3',3'-チオジプロピオン酸ジナトリウム塩の5%水溶液を固形分で1.0 g/m<sup>2</sup>となるようにワイエーバーにて塗布乾燥し、スーパーキャレンダー処理してインクジェット記録用シートを作成した。

【0039】実施例13

実施例16において、3',3'-チオジプロピオン酸ジナトリウム塩の代わりに、3',3'-ジチオジプロピオ

ン酸ジナトリウム塩を用いた以外は、実施例12と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0040】比較例1

実施例1において、3, 3'-チオジプロピオニ酸ジナトリウム塩を用いなかった以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

【0041】比較例2～3

実施例9において、3, 3'-チオジプロピオニ酸 1.0部の代わりに、下記化合物を用いた以外は、実施例9と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

比較例2：3, 3'-チオジプロピオニ酸ジラウリル 1.00部

比較例3：2, 6-ジ-tert-ブチル-2-クレゾール 1.00部

【0042】実施例および比較例で得たインクジェット記録用シートについて、エプソンインクジェットプリンタ-PM-800Cを用いて、シアン、マゼンタ、イエロー-混色によるミックスブラックおよびシアンインクのベタ印字およびISO-400の画像（「高精細カラーデジタル標準画像データ ISO/JIS-SCI

DJ, p13、画像名称：ポートレー、財団法人日本企画協会発行）を印字し、以下の評価を行い、結果を表1に示した。なお、PM-800Cには、シアン染料としてアクリシアニン系染料が使用されている。

【0043】（印字濃度）シアン、マゼンタ、イエロー

混色によるミックスブラックおよびシアンインクのベタ印字部の濃度をマクベス濃度（形式：RD-914、マクベス製）を用いて測定した。

【0044】【面質】ISO-400の画像を目視で観察し、その画質を評価した。

（評価基準）

：非常に優れている

：優れている

×：劣っている

10 【0045】【耐オゾン性】長期保存性との相關の高い耐オゾン性を評価した。シアン、マゼンタ、イエロー-混色によるミックスブラックおよびシアンインクのベタ印字およびISO-400の画像を、オゾン濃度1ppmの容器に1.2時間放置した。ベタ印字の場合には試験後のマクベス濃度を測定し、次の式により画像残存率を算出した。一方、画像の場合には目視により変色の度合を観察し、評価した。

画像残存率（%） = [(照射後の濃度) / (照射前の濃度)] × 100

20 （評価基準）

◎：変褪色がまったくみられない

○：変褪色がややみられるものの、実用上問題なし

×：変褪色が著しく、実用上問題あり

【0046】

【表1】

	印字濃度		画質	耐オゾン性		
	ブラック	シアン		ブラック 残存率 (%)	シアン 残存率 (%)	画像
実施例 1	1. 75	1. 55	◎	82. 0	85. 4	◎
実施例 2	1. 73	1. 51	◎	84. 3	87. 2	◎
実施例 3	1. 71	1. 49	○	77. 5	79. 8	○
実施例 4	1. 68	1. 46	◎	73. 6	77. 3	○
実施例 5	1. 65	1. 45	◎	72. 5	76. 4	○
実施例 6	1. 75	1. 51	◎	83. 2	86. 5	◎
実施例 7	1. 66	1. 47	○	81. 2	83. 5	◎
実施例 8	1. 65	1. 45	○	82. 2	84. 7	◎
実施例 9	1. 69	1. 51	○	82. 5	86. 2	◎
実施例 10	1. 65	1. 45	○	81. 6	84. 6	◎
実施例 11	1. 67	1. 50	○	83. 6	86. 2	◎
実施例 12	1. 73	1. 52	○	82. 6	85. 7	◎
実施例 13	1. 71	1. 51	○	84. 7	86. 5	◎
比較例 1	1. 65	1. 45	○	57. 5	66. 4	×
比較例 2	1. 46	1. 25	×	58. 6	66. 8	×
比較例 3	1. 52	1. 31	×	56. 8	64. 5	×

【0047】

【発明の効果】表1から明らかのように、本発明のインクジェット記録用シートは、画像の印字濃度が高く、画

質にも優れ、かつオゾンガスに曝露された場合でも画像の変褪色が非常に少なく、長期保存性に優れた記録用シ

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年2月22日 (2001. 2. 22)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【明発の実施の形態】本発明者らは、水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用シートにおいて、該記録用シート中に一般式(1)で表される化合物またはその塩の少なくとも一種を含有させることにより、インクジェット記録用シート上にフルカラーで印字された場合に、従来のインクジェット記録用シートの欠点であった長期保存中の変色、とりわけシアニンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色を著しく減少させたインクジェット記録用シートが得られることを見出した本発明を完成するに至った。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】フルカラーアイントジェット記録画像が長期保存中で変色、とりわけシアニンインク用染料としてフタロシアニン系染料を用いた場合、その褪色に伴う変色が著しい要因は、フタロシアニン骨格を有するシアニン染料が、空気中のガス、とりわけオゾンのような酸化力の強いガスにより容易に、かつ選択的に酸化されるためと考えられる。今回、見出した一般式(1)で表される化合物が、とりわけ変色防止に効果的であった理由は明らか

ではないが、一般式(1)で表される化合物自体がオゾンのような酸化力の強いガスにより酸化されやすいため、シアニン染料が酸化される前に酸化され、結果的にシアニン染料の酸化を防止するものと考えられる。また、一般式(1)が酸化されて生じる化合物は無色のため、地肌が黄変する等の問題点を生じないことも大きな特徴である。さらに、本発明の化合物(1)をナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の水溶性の塩として使用することにより、粒子を添加する場合のような画質の劣化等の問題点もなくより好ましい。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】実施例13

実施例12において、3, 3'-チオジプロピオニ酸ジナトリウム塩の代わりに、3, 3'-ジチオジプロピオニ酸ジナトリウム塩を用いた以外は、実施例12と同様にしてインクジェット記録用シートを作成した。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】【画質】ISO-400の画像を目視で観察し、その画質を評価した。

30 (評価基準)

◎ : 非常に優れている。

○ : 優れている。

× : 劣っている。

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】【耐オゾン性】長期保存性との相関の高い耐オゾン性を評価した。シアニン、マゼンタ、イエロー混色によるミックスブラックおよびシアニンインクのベタ印字およびISO-400の画像を、オゾン濃度1.0ppmの容器に12時間放置した。ベタ印字の場合には試験後のマクベス濃度を測定し、次の式により画像残存率を算出した。一方、画像の場合には目視により変色の度合を観察し、評価した。

画像残存率(%) = [(処理後の濃度) / (処理前の濃度)] × 100

(評価基準)

◎ : 変褪色がまったくみられない

○ : 変褪色がややみられるものの、実用上問題なし

× : 変褪色が著しく、実用上問題あり